

DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat

(c) 2003 EPO. All rts. reserv.

9186857

Basic Patent (No,Kind,Date): JP 2073978 A2 900313 <No. of Patents: 002>

FORMATION OF THIN FILM (English)

Patent Assignee: SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES

Author (Inventor): TOMIKAWA TADASHI; FUJITA NOBUHIKO

IPC: \*C23C-016/50; C23C-016/24; H01L-021/205; H01L-021/31; H01L-031/04

Derwent WPI Acc No: C 90-121530

JAPIO Reference No: 140261C000032

Language of Document: Japanese

Patent Family:

| Patent No  | Kind | Date   | Applic No   | Kind | Date   |         |
|------------|------|--------|-------------|------|--------|---------|
| JP 2073978 | A2   | 900313 | JP 88225355 | A    | 880908 | (BASIC) |
| JP 2700208 | B2   | 980119 | JP 88225355 | A    | 880908 |         |

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 88225355 A 880908

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2003 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

03098478     \*\*Image available\*\*

FORMATION OF THIN FILM

PUB. NO.:     02-073978 [JP 2073978 A]

PUBLISHED:     March 13, 1990 (19900313)

INVENTOR(s):   TOMIKAWA TADASHI

FUJITA NOBUHIKO

APPLICANT(s): SUMITOMO ELECTRIC IND LTD [000213] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.:     63-225355 [JP 88225355]

FILED:     September 08, 1988 (19880908)

INTL CLASS:     [5] C23C-016/50; C23C-016/24; H01L-021/205; H01L-021/31; H01L-031/04

JAPIO CLASS:   12.6 (METALS -- Surface Treatment); 42.2 (ELECTRONICS -- Solid State Components)

JAPIO KEYWORD: R004 (PLASMA); R096 (ELECTRONIC MATERIALS -- Glass Conductors)

JOURNAL:     Section: C, Section No. 725, Vol. 14, No. 261, Pg. 32, June 06, 1990 (19900606)

**ABSTRACT**

**PURPOSE:** To uniformly form a thin film in large area by a plasma CVD method at the atmospheric pressure by diluting a gaseous raw material with He and providing a high resistor on an electrode plate and specifying both the distance between a base plate and the electrode plate and the flow rate of gas supplied to a discharge space.

**CONSTITUTION:** A high resistor 4 having  $\geq 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$  resistivity is provided on at least one of the opposed faces of the counter electrodes 2, 3 in a film formation chamber 1. The distance between a base plate 5 and the electrode 2 (3) or between the base plate 5 and the high resistor 4 is regulated to 10-0.1mm. A gaseous mixture of both gas for forming a film and He is supplied to a discharge space so that Q/S value obtained by dividing flow rate Q of gas with volume S of the discharge space is regulated to  $1-10^{2} \text{ sec}^{-1}$ . High-frequency voltage is impressed to the counter electrodes 2, 3 in the vicinity of the atmospheric pressure to cause glow discharge and a thin film is formed on the base plate 5. Thereby the thin film made of a-Si and TiN, etc., can be uniformly formed in the vicinity of the atmospheric pressure.

⑫ 公開特許公報(A)

平2-73978

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 23 C 16/50  
16/24  
H 01 L 21/205  
21/31  
31/04

識別記号

C

庁内整理番号

8722-4K  
8722-4K  
7739-5F  
6824-5F

⑭ 公開 平成2年(1990)3月13日

7522-5F H 01 L 31/04

V

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 薄膜形成法

⑯ 特 願 昭63-225355

⑰ 出 願 昭63(1988)9月8日

⑱ 発 明 者 富 川 唯 司 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会  
社伊丹製作所内

⑲ 発 明 者 藤 田 順 彦 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会  
社伊丹製作所内

⑳ 出 願 人 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地

㉑ 代 理 人 弁理士 川瀬 茂樹

明 細 書

1. 発明の名称

薄膜形成法

2. 特許請求の範囲

- (1) 互いに対向したふたつの電極の対向面の少なくとも一方に抵抗率が $10^{11}\Omega\text{cm}$ 以上の高抵抗体を設置し、この高抵抗体に対向した電極上、もしくは高抵抗体上に、試料基板を設置し、上記試料基板とその試料基板と対向する電極との間の距離、もしくは、上記試料基板とその試料基板と対向する高抵抗体との間の距離を $10\text{mm}$ 以下、 $0.1\text{mm}$ 以上とし、膜形成用ガスとHeからなる混合ガスを、ガス流量 $Q$ を放電空間の体積 $S$ で割った値 $Q/S$ が $1\sim 10^2\text{sec}^{-1}$ になるように、試料基板上の放電空間に供給し、大気圧近傍の圧力下で、対向電極に与えた高周波電圧により、試料基板とその試料基板に対向する電極との間、もしくは試料基板とその試料基板に対向する高抵抗体との間にグロー放電を起こさせ、試料基板上に

薄膜を形成することを特徴とする薄膜形成法。

3. 発明の詳細な説明

(7) 技術分野

この発明は、大気圧近傍の圧力下でプラズマCVD法により、アモルファスシリコン(amorphous silicon)や窒化チタン(TiN)などの薄膜を形成する方法に関する。

例えば、通常膜中に数at%～数十at%(アトミックパーセント)のHを含んだアモルファスシリコンa-Si膜は、低コスト太陽電池の材料として有望視されている。このほかにイメージセンサ、光センサ、薄膜トランジスタ、複写機の感光材料などの用途もある。単結晶Siよりも安価で、大面積のものが得やすいという利点がある。

また、TiNは耐摩耗性等を有した表面保護膜として重要である。

このような薄膜形成法として、熱CVD法、プラズマCVD法等が知られている。

熱CVD法は、基板を加熱しなければならない

ので、耐熱性のある材料にしか用いる事ができない。

一方、プラズマCVD法は熱CVD法よりも低温で薄膜を形成することができる。

このため、耐熱性の乏しい低コストガラス基板、高分子フィルムなどの上に薄膜を形成する事ができ、広く使用されている。

プラズマCVD法では、励起エネルギーが、熱ではなく、プラズマ中の電子、イオンの運動エネルギー、中性のラジカルの化学エネルギーの形で与えられる。このため、基板の温度を熱CVD法より低く出来るのである。

一例として、アモルファスシリコン a-Siは、Spear によりグロー放電による薄膜形成方法が發明され、膜中に適量のHを取り込む事ができ、膜中欠陥密度を低減する事ができたので、太陽電池やセンサ等のデバイス用途に耐えうるものが作られるようになった。

V.E.Spear, P.G.Lecomber: Solid Commun., 17, p1193 (1975)

-3-

特に、a-Siなどを用いた太陽電池等の光電変換材料や、TiNなどの表面保護膜などの場合、大面積の薄膜が一挙に形成できる、という事がコスト面から強く要求される。

ところが、プラズマCVD法は、グロー放電を維持してプラズマを安定に保つ。グロー放電は、真空中(0.1~10Torr程度)でしか安定に維持できない。

真空中でしか成膜出来ないものであるから、大面積のものを作ろうとすると、真空容器の全体を大きくしなければならない。

真空排気装置も大出力のものが必要になる。

そうすると、設備が著しく高価なものになってしまう。

#### (1) 大気圧下プラズマCVD法

大面積均一成膜、均一処理は、低コスト化のためにぜひとも必要であるが、設備費が高くなれば何にもならない。

ところが、最近になって、大気圧下で、プラズマCVD法を可能とするような發明がなされた。

-5-

これは、平行平板型の電極に、100kHz~13.56MHzの交流電圧を印加し、0.1~2Torrの低圧でSiH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>、SiH<sub>4</sub>-SiF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>などの混合ガス中で、グロー放電を起こさせるものである。

もちろん、ドーパントを入れる事もある。これは、PH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>などのガスを混ぜることによって行う。

#### (1) 従来技術

Spearの發明以来、a-Siの製造装置は、改良を重ねているが、基本的には、低圧でグロー放電を行うものであった。

0.1~10Torr程度の低圧でなければ、グロー放電が起こらない。これよりも高い圧力になると、放電が局所的なアーク放電に移行してしまい、耐熱性の乏しい基板上への成膜や、大面積への均一成膜が行えなかった。それで、このような圧力が選ばれる。

従って、容器は高価な真空チャンバを必要とし、また真空排気装置が設置されていなければならなかった。

-4-

特開昭63-50478号(S.63.3.3公開)である。

これは炭素Cの薄膜を作るものである。例えばCH<sub>4</sub>、CF<sub>4</sub>を原料ガスとするが、これに90%以上のHeガスを加える。

Heガスが大量にあるので、大気圧下であってもグロー放電を維持できる、というのである。大気圧下であるから真空チャンバ、真空排気装置が不要である。薄膜形成のコストを著しく削減できる。大發明であると思う。

Heガスを使ったら、グロー放電が大気圧下でも起こり、安定に持続する、という事がこの方法の重要なポイントである。

何故Heかという事について、發明者は次のように説明している。

- (a) Heは放電により励起されやすい。
- (b) Heは多くの準安定状態を有し、励起状態の活性粒子を多く作る事ができる。
- (c) Heの活性粒子が、炭化水素やハロゲン化水素を解離する。

-8-

(d) He中ではイオンが拡散しやすい。このため放電が拡がりやすい。

HeとCH<sub>4</sub>の配合比が、当然極めて重要になる。

明細書の記述によると、92:8になると、グロー放電の拡がり狭くなり、90:10になるとコロナ放電になり、88.5:10.5になると、火花放電になるとある。

第2図は、特開昭63-50478号に示された装置を示す。

縦長の反応容器11の中に上方から円筒12が垂下されている。

円筒12の下方に電極14がある。RF発振器18から、円筒12を貫く金属棒を介して電極14にRF電圧が与えられる。

容器の下方には、支持基板(導体)17、絶縁体18、試料基板19が設けられる。また環状の外部電極20がある。

HeとCH<sub>4</sub>の混合ガス(HeとCH<sub>4</sub>とCF<sub>4</sub>の場合もある)は、円筒12上端のガス入口21から送給される。このガスは円筒の中を流下し、電極14

-7-

混合気体を用い10cm×10cmの基板上にC系薄膜の形成を試みた。

圧力は大気圧である。しかし、この開示によれば、グロー放電を得ることはできたが、条件により放電が不安定(或は不均一)である。又大気圧下のため、プラズマ中央部のガス置換が有効に行われず、原料ガスがプラズマ外周部のみで分解するため、基板上には、プラズマ外周部にC系薄膜が成膜できるのみで、基板中央部にはほとんど成膜出来ておらず、大面積に均一に成膜することはできなかった。

(2) また本発明者は、この開示によりa-Siを作ろうと試みた。

a-Siを作るため、SiH<sub>4</sub>ガスとHeガスの混合気体を用いた。圧力は大気圧である。Heガスが90%であれば良いということなので、SiH<sub>4</sub>:He=10:90(体積比)とした。これで試みると、アーク放電が起こり、グロー放電が起こらなかった。

-9-

の側方を通り過ぎて、試料基板19に当たり、一部が反応し薄膜となり、残りは、側方のガス出口22から排出される。

電極14と支持基板(試料極)17の間にグロー放電が生ずる。

また、この明細書によると、この発明は、「窒化けい素膜、アモルファスシリコン、炭化けい素膜などその他の薄膜の形成にも同様に適用する事ができる。」とある。

(1) 発明が解決しようとする問題点

特開昭63-50478号の発明は、クレームによると、

「約200 Torrから2気圧の範囲内の圧力下で、約90%以上の希ガスと膜成分を含む気体との混合ガスをグロー放電によりプラズマ状となし、基板上に薄膜として形成する事を特徴とする薄膜形成法」

ということである。

(1) 発明者は、この開示によりCH<sub>4</sub>とHeガスの

-8-

SiH<sub>4</sub>/Heの比率をさらに下げると、電極間に安定なグロー放電を生じさせる事ができた。

ところが、SiH<sub>4</sub>ガスは極めて分解しやすいため、プラズマの領域の中に入らず、外周部でSiH<sub>4</sub>が分解してしまう。プラズマ領域の外周部に、粒径が0.05~0.5μm程度の微粉末からなるダストが堆積されるのみであった。

試料基板の上にa-Siの薄膜を作る事ができなかった。

つまり、これらの事から、特開昭63-50478号の発明は、大気圧でのプラズマ形成に使えるとしても、大きな面積の均一成膜にはそのままでは使えないということが分かる。

(1) 目的

大気圧下で、a-Si、TiH<sub>2</sub>などの薄膜をプラズマCVD法を用い、大面積に均一に形成する方法を提供する事が本発明の目的である。

(2) 本発明の方法

大気圧下で、安定なグロー放電を形成するには

-10-

、成膜用の原料ガスをHeにより大量に希釈する。

また、安定なグロー放電を形成し、大面積に均一な薄膜を形成するためには、互いに対向したふたつの電極の対向面の少なくとも一方に抵抗率  $r$  が  $10^{11} \Omega \text{ cm}$  以上の高抵抗体を設置し、電極上もしくは高抵抗体上に設置した試料基板とその試料基板と対向する電極との間の距離、もしくは試料基板とその試料基板と対向する高抵抗体との間の距離、 $g$  を  $10 \text{ mm}$  以下、 $0.1 \text{ mm}$  以上とする。

さらに、成膜用の原料ガスとHeからなる混合ガスを、全ガス流量  $Q$  を放電空間の体積  $S$  で割った値  $Q/S$  が  $1 \sim 10^2 \text{ sec}^{-1}$  になるように対向電極間の試料基板上の放電空間に供給し、放電空間のガスが  $10^{-2} \sim 1 \text{ sec}$  で置換されるようにする。

以上のように、本発明には4つの特徴がある。

- (1) 原料ガスをHeで大量に希釈する。
- (2) 対向する電極板の少なくとも一方に高抵抗体（抵抗率  $r \geq 10^{11} \Omega \text{ cm}$ ）を設置する。
- (3) 試料基板とその試料基板と対向する電極との間の距離、もしくは、試料基板とその試料基

-11-

5の間に高抵抗体を入れてもよい。

又、高抵抗体4を多孔板とし、ガス供給口とするのは、プラズマ中央部でのガス置換を有効に行い、大きな面積で均一な成膜を得るためである。

ここで、試料基板5と高抵抗体4との距離  $g$  は  $10 \text{ mm} \sim 0.1 \text{ mm}$  となるようにする。

非接地電極2には、高周放電源7を接続する。これは、例えば  $13.56 \text{ MHz}$  のRF発振器と増幅器とを用いることができる。

原料ガスをHeガスで大量に希釈した混合ガスは、ノズル6から導入され、電極2、高抵抗体4を介して放電空間に供給され、ガス排出口9より成膜室1の外に排出される。また、放電空間の体積  $S$  に対して、混合ガスの流量  $Q$  は、 $Q/S$  が、 $1 \text{ sec}^{-1} \sim 10^2 \text{ sec}^{-1}$  となるようにする。

#### (4) 作 用

ノズル6より原料ガスとHeの混合ガスを導入し、電極2に高周放電圧をかける。圧力は大気圧又は、その近傍の圧力である。

電極間にグロー放電が生ずる。Heの割合が大き

-13-

板と対向する高抵抗体との間の距離、 $g$  は  $0.1 \text{ mm} \leq g \leq 10 \text{ mm}$

(4) 放電空間（体積  $S$ ）に供給されるガス流量  $Q$  は

$$1 \text{ sec}^{-1} \leq Q/S \leq 10^2 \text{ sec}^{-1}$$

以下第1図により本発明法を説明する。

第1図は本発明を実施する薄膜形成装置の一例であるが、本発明は第1図により何ら制約をうけるものではない。

成膜室1の中には、互いに対向する電極2、3が設けられる。一方が接地されており、これを接地電極3と呼ぶ。他方を非接地電極2といって区別する。

電極2の上に高抵抗体4を設置する。又、電極3の上に試料基板5を置く。ここで電極2及び高抵抗体4は、放電空間へのガス供給口を兼ねており、高抵抗体4は多孔板となっている。

ここで、高抵抗体4を入れるのは、グロー放電が局所的に起こるのではなく、電極板全体で広く起こるようになるためであり、電極3と試料基板

-12-

いので、大気圧であってもグロー放電が発生し、安定に維持される。

混合ガスはグロー放電によって、励起されて、プラズマとなる。

試料基板5は、ヒータ8によって、予め加熱されている。基板5の上に薄膜が形成されてゆく。

高抵抗体を電極間に介在させるのは、グロー放電の起こる範囲を拡げ、放電の強さを均一にするためである。この高抵抗体の大きさは、電極材と同じ大きさ以上であれば良い。

未反応のガスや、反応生成物などは、Heとともにガス排出口9から排除される。

ガスが多孔板高抵抗体4を介して、放電空間に供給され、 $Q/S$  が  $1 \sim 10^2 / \text{sec}$  であるので、原料ガスは電極の中央に到達できる。又、試料基板5と高抵抗体4の間の距離  $g$  が  $10 \text{ mm} \sim 0.1 \text{ mm}$  であるので、放電が広く均一に生ずる。つまり、試料基板が広くても均一に薄膜が生じる。

もしも、ガス流量  $Q$  が不足すると、原料ガスがグロー放電領域に供給されるやいなや分解してし

-14-

まい、基板上への成膜速度が低下する。又、 $\text{SiH}_4$ などの分解しやすいガスは直ちに重合反応を起こし、微細なダストとなる。それで、ガス流量 $Q$ は、放電空間の体積 $S$ を少なくとも1秒で置き換わるとような量としなければならない。

反対にガス流量 $Q$ が多すぎると、ガスが無駄に消費されるということだけでなく、成膜速度が低下する。

このようなわけで、 $Q/S$ が $1 \sim 10^2$  / sec となるのである。

次に、原料ガスとHeの比率について述べる。

原料ガスをHeによって希釈しているのので、放電維持電圧が低い。Heが100 %であれば、大気圧下でグロー放電を維持できる。原料ガスの混合量が少ないので、大気圧下でもグロー放電が可能となるのである。

Heの作用により、アーク放電に移行するのを防ぐ事ができる。

同じ圧力であっても、He中ではガス分子の平均自由行程が長い。このため、プラズマが拡がりや

-15-

均一に起こる。

$g$ の値は、10mm以下であるのが望ましい。

しかし、近付けすぎると、高抵抗体4と試料基板5の距離の均一な設置が難しくなる。僅かな傾きや凹凸が問題になるからである。

実用的には、 $g$ の値は0.1mm以上とするのが良い。

さらに、局所的なプラズマ加熱による高抵抗体4の熱損傷を防止するために、高抵抗体4は $\text{SiO}_2$ などの熱膨張係数の小さいものが望ましい。

非接地電極2の近傍に、原料ガスの分解によるダストが付着することがある。このようなダストが試料基板5に付くと、ピンホール発生原因になる。デバイス特性、薄膜特性のバラツキの原因となる。

これを防ぐためには、非接地電極2に、加熱手段又は冷却手段(図示せず)を設けるのが良い。そうすれば、非接地電極の近傍で原料ガスの分解反応が起こらず、ダストの付着を防ぐことができる。

-17-

すい。

もしも、原料ガス/Heの比率 $\delta$ がある値を超えると、グロー放電が維持できない。アーク放電に移行する。アーク放電に移行する $\delta$ の値は、本発明者の実験によれば、原料ガスの分解しやすさにより異なっているが、アークへの移行を抑制し、安定なグロー放電を得るためには、 $\delta \leq 10^{-1}$ であることが必要であるが、但し、 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 、 $\text{GeH}_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_2$ などの分解しやすいガスの場合には $\delta \leq 10^{-2}$ であることが好ましい。

反対に、原料ガス/Heの比率 $\delta$ が $10^{-4}$ より小さくなると成膜速度が低下するので望ましくない。

高抵抗体4を電極2、3の少なくとも一方に取り付けるので、直流電流が流れない。交流だけとなる。すると面積当たりの電流密度が限られるので、プラズマが一樣に拡がりやすくなる。

膜厚分布を均一にするためには、試料基板5と非接地電極2の高抵抗体4との間隙 $g$ を狭くした方が良い。

$g$ が狭いほど、グロー放電が電極面内で安定で

-18-

圧力 $P$ は大気圧 $P$ 。またはその近傍であっても良い。

真空中に引かなくて良いというのが、本発明の最大の利点である。

圧力 $P$ を、大気圧 $P$ 。より僅かに高くすると外部から成膜室1への不純物ガスの混入を防ぐことができる。

高周波電源の周波数は、100kHz~100MHzであって良い。高抵抗体4の厚みや、電極間の間隙 $g$ により周波数、パワーの最適値を決めることができる。

ただし、放電の安定性という事からいえば、1kHz以下では、グロー放電が不安定になる。それ故、1kHz以下にしてはならない。

また、高周波電源のパワーは、 $10^{-2} \text{ W/cm}^2 \sim 10^2 \text{ W/cm}^2$ とする。 $10^2 \text{ W/cm}^2$ より大きくなると、高抵抗体4がイオンによってスパッタされる。このため、不純物が薄膜に混入する。

$10^{-2} \text{ W/cm}^2$ よりパワーが低いと、実質的な成膜速度が得られない。

-18-

## (7) 実施例 I (Q/S依存性)

ガス流量を変化させ、第1図の装置を用いて薄膜形成を行った。原料ガスは①SiH<sub>4</sub>、②CH<sub>4</sub>、③TiCl<sub>4</sub>+NH<sub>3</sub>を用いた。

成膜条件を第1表に示す。

第1表 成膜条件

|         | ①  | ②                                    | ③  |
|---------|--|--------------------------------------|--|
| 原料ガス    | SiH <sub>4</sub>                           | CH <sub>4</sub>                      | TiCl <sub>4</sub> +NH <sub>3</sub>   |
| 原料ガス/He | SiH <sub>4</sub> /He=10 <sup>-3</sup>      | CH <sub>4</sub> /He=10 <sup>-3</sup> | TiCl <sub>4</sub> /He=10 <sup>-3</sup><br>NH <sub>3</sub> /He=10 <sup>-3</sup> |
| 基板温度    | 250°C                                      | 250°C                                | 700°C  |
| 圧力      | 大気圧  |                                      |  |
| RFパワー   | 200 W                                      |                                      |  |
| RF周波数   | 13.56 MHz                                  |                                      |  |
| 電極面積    | 10×10 cm <sup>2</sup>                      |                                      |  |
| 基板間距離   | 3 mm                                       |                                      |  |
| 高抵抗体    | 石英ガラス(抵抗率 $r > 10^{11} \Omega \text{cm}$ ) |                                      |  |
| 基板      | 石英ガラス(10×10 cm <sup>2</sup> )              |                                      |  |
| 薄膜      | a-Si                                       | a-C                                  | TiN  |

-18-

また、Q/Sが10<sup>0</sup>と速くなると成膜速度がおちていることが分かる。

この結果から、Q/Sは10<sup>0</sup>~10<sup>2</sup>sec<sup>-1</sup>が良好であるという事ができる。

## (7) 実施例 II (高抵抗体基板間距離gと膜厚分布)

第2表の値は、基板中央の成膜速度である。中央部だけで成膜速度が速くても、周辺まで均一に成膜されないとしたら何にもならない。そこで、高抵抗体基板間距離gを変化させて、基板上的膜厚分布を評価した。Q/Sは10<sup>1</sup>sec<sup>-1</sup>とし、gを15mm、10mm、5mm、3mm、1mmで変化させた。各々の基板の中央部8cm×8cm内の膜厚分布の結果を第3表に示す。他の成膜条件は実施例Iと同じとした。

-21-

放電空間体積Sを供給ガス流量Qで割った値Q/Sは10<sup>-1</sup>、10<sup>0</sup>、10<sup>1</sup>、10<sup>2</sup>、10<sup>3</sup>sec<sup>-1</sup>で変化させたときの各々の薄膜の中央部の成膜速度を第2表に示す。

第2表 Q/Sと基板中央部成膜速度(Å/sec)

| Q/S(sec <sup>-1</sup> ) | ①     | ②    | ③    |
|-------------------------|-------|------|------|
|                         | a-Si  | a-C  | TiN  |
| 10 <sup>-1</sup>        | 7.104 | 0.08 | 0.10 |
| 10 <sup>0</sup>         | 2.9   | 3.1  | 2.7  |
| 10 <sup>1</sup>         | 28.7  | 24.3 | 21.8 |
| 10 <sup>2</sup>         | 3.1   | 2.8  | 2.3  |
| 10 <sup>3</sup>         | 0.08  | 0.11 | 0.14 |

この表から分かるように、Q/Sが10<sup>-1</sup>の時は供給された原料ガスがすぐに分解してしまうため、基板上的成膜速度が低下している。

特に、a-Siの場合、SiH<sub>4</sub>が分解しやすいため、気相中でポリマライゼーションが起こり、ダストが形成されている。

-20-

第3表 高抵抗体基板間距離gと膜厚分布

| g(mm) | ①    | ②    | ③    |
|-------|------|------|------|
|       | a-Si | a-C  | TiN  |
| 15    | ±25% | ±22% | ±27% |
| 10    | ±7%  | ±9%  | ±7%  |
| 5     | ±5%  | ±6%  | ±8%  |
| 3     | ±4%  | ±4%  | ±5%  |
| 1     | ±6%  | ±5%  | ±7%  |

高抵抗体基板間距離gが15mmの時、放電が不安定、不均一であるため、膜厚のバラツキが非常に大きいことが分かる。一方、g≤10mmではバラツキは小さくなっており、gの値としては10mm以下が好ましいといえることができる。

## (7) 実施例 III (抵抗率と放電状態)

本発明では、高抵抗体を電極の上に付けている接地側電極の高抵抗体を除き、試料基板に、抵抗率の異なるものを用い、グロー放電の状態を調べた。結果を第3図に示す。

-22-



試料基板としたものは、

|        |                                    |
|--------|------------------------------------|
| 石英ガラス  | $r > 10^{17} \Omega \text{ cm}$    |
| ソーダガラス | $r \sim 10^{11} \Omega \text{ cm}$ |
| 結晶シリコン | $r < 10^4 \Omega \text{ cm}$       |

結晶シリコンの場合、放電が均一にならない。中央部近傍に集中してしまっている。これは、結晶シリコンが電流を通しやすいからである。直流抵抗が最も小さくなるような経路に沿って、放電が集中するのである。

この結果から、電極の上に高抵抗体を入れることが放電を広げるために有効である、ということが分かる。

#### (9) 実施例Ⅳ（放電状態と原料ガス/He比率）

薄膜を作製する場合に用いる原料ガスについてHeに対する比率を変化させてグロー放電の状態を調べた。電極面積、電極間距離などは、実施例Ⅰと同じ条件で $Q/S$ は $10^1/\text{sec}^{-1}$ とした。結果を第4表に示す。

第4表 Heに対する比率とグロー放電の状態  
( $Q/S = 10^1/\text{sec}^{-1}$ )

| ガス種                     | 原料ガス/He比率 |           |           |            |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|------------|
|                         | $10^{-3}$ | $10^{-2}$ | $10^{-1}$ | $>10^{-1}$ |
| $\text{SiH}_4$          | ○         | ○         | ×         | ×          |
| $\text{Si}_2\text{H}_6$ | ○         | ○         | ×         | ×          |
| $\text{NH}_3$           | ○         | ○         | ○         | ×          |
| $\text{H}_2$            | ○         | ○         | ○         | ×          |
| $\text{CH}_4$           | ○         | ○         | ○         | ×          |
| $\text{C}_2\text{H}_4$  | ○         | ○         | ×         | ×          |
| $\text{C}_2\text{H}_2$  | ○         | ○         | ×         | ×          |
| $\text{H}_2\text{O}$    | ○         | ○         | ×         | ×          |
| $\text{O}_2$            | ○         | ○         | ×         | ×          |
| $\text{GeH}_4$          | ○         | ○         | ×         | ×          |
| $\text{H}_2$            | ○         | ○         | ○         | ×          |
| $\text{PH}_3$           | ○         | ○         | ○         | ×          |
| $\text{B}_2\text{H}_6$  | ○         | ○         | ○         | ×          |
| $\text{TlCl}_4$         | ○         | ○         | ○         | ×          |

○:グロー放電 X:放電せず、RFパワー増加によりアーク放電

この表で、X印はアーク放電に移行してしまう

-23-

ことを示している。 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{GeH}_4$ 以外のガスを用いる場合は、Heを90%以上とする事で安定な放電を得ることが出来るが、 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{GeH}_4$ を用いる場合は、これ等のガスのHeに対する比率は $10^{-2}$ 以下にすることが望ましいことがわかる。

続いて、実施例Ⅰ④と同じ条件で、 $\text{SiH}_4/\text{He} = 10^{-2}$ 、 $Q/S \sim 10^2 \text{ sec}^{-1}$ とし、第5表に示すガス流量比で各種Siを含む薄膜を作製した結果、機械的、電気的特性に優れたSi薄膜を得ることができた。

第5表 ガス流量比と作製した薄膜

( $\text{SiH}_4/\text{He} = 10^{-2}$ ,  $Q/S = 10^2 \text{ sec}^{-1}$ )

| ガス                     | $\text{SiH}_4$ に対する比率                         | Heに対する比率  | 作製した薄膜 |
|------------------------|---|---|--------|
| $\text{NH}_3$          | $\text{NH}_3/\text{SiH}_4 = 1$                | $\text{NH}_3/\text{He} = 10^{-3}$                   | a-SiH  |
| $\text{H}_2$           | $\text{H}_2/\text{SiH}_4 = 1$                 | $\text{H}_2/\text{He} = 10^{-3}$                    |        |
| $\text{CH}_4$          | $\text{CH}_4/\text{SiH}_4 = 1$                | $\text{CH}_4/\text{He} = 10^{-3}$                   | a-SiC  |
| $\text{C}_2\text{H}_4$ | $\text{C}_2\text{H}_4/\text{SiH}_4 = 0.5$     | $\text{C}_2\text{H}_4/\text{He} = 5 \times 10^{-4}$ |        |
| $\text{C}_2\text{H}_2$ | $\text{C}_2\text{H}_2/\text{SiH}_4 = 0.5$     | $\text{C}_2\text{H}_2/\text{He} = 5 \times 10^{-4}$ |        |
| $\text{H}_2\text{O}$   | $\text{H}_2\text{O}/\text{SiH}_4 = 0.1$       | $\text{H}_2\text{O}/\text{He} = 10^{-4}$            | a-SiO  |
| $\text{O}_2$           | $\text{O}_2/\text{SiH}_4 = 0.1$               | $\text{O}_2/\text{He} = 10^{-4}$                    | a-SiGe |
| $\text{GeH}_4$         | $\text{GeH}_4/\text{SiH}_4 = 0.1$             | $\text{GeH}_4/\text{He} = 10^{-4}$                  |        |
| $\text{H}_2$           | $\text{H}_2/\text{SiH}_4 = 10$                | $\text{H}_2/\text{He} = 10^{-3}$                    | a-Si   |
| $\text{PH}_3$          | $\text{PH}_3/\text{SiH}_4 = 10^{-3}$          | $\text{PH}_3/\text{He} = 10^{-3}$                   | n/a-Si |
| $\text{B}_2\text{H}_6$ | $\text{B}_2\text{H}_6/\text{SiH}_4 = 10^{-3}$ | $\text{B}_2\text{H}_6/\text{He} = 10^{-3}$          | p/a-Si |

-25-

-515-

-26-

## (7) 比較例

比較のため、第2図に示す装置を使って、実施例Iと同じ条件でa-Si、a-C、TiN薄膜の形成を試みた。

試料基板電極間距離g、流量Qなどを様々に変化させて、薄膜形成を試みた。

a-C、TiNの場合、gが10mmより広い場合には、基板中央部への成膜ができたがプラズマが電極全体に拡がらず、10cm×10cm基板に均一に成膜できなかった。

プラズマを広げるには、原料ガス/He比率を小さくすれば良かったが、成膜速度が低下してしまい、実用的ではなかった。

逆に、gを小さくすれば、プラズマを広げる事ができ、10mm以下で電極全体に拡がったが、この時はプラズマ中央部の成膜速度が低下し、10cm×10cm基板の中央部8cm×8cmの膜厚分布は±30%以上で均一な成膜ができなかった。

また、a-Siの場合は、いかなる条件で行ってもプラズマの外周部にダストが形成され、その外

側に極めて遅い成膜速度(0.1Å/sec以下)の膜ができるのみで、プラズマ内部には全く成膜することができなかった。

## (8) 薄膜特性

実施例Iで作ったa-Si薄膜特性を調べた。

バンドギャップ  $E_g = 1.89 \text{ eV}$

光電導度  $\Delta\sigma_{ph} = 1 \times 10^{-9} \text{ S/cm}$

暗電導度  $\sigma_d = 5 \times 10^{-10} \text{ S/cm}$

であった。バンドギャップは、可視光域の透過率を測定し、測定値をタウクプロットすることにより算出した値である。

光電導度は、AM1.5 100mW/cm<sup>2</sup>の光源を使用して測定した値である。

$\Delta\sigma_{ph}$ と $\sigma_d$ の比が大きいほど、太陽電池の材料としては有望である。

従来の低圧プラズマCVD法によるa-Si膜とほぼ同じ光電導度 $\Delta\sigma_{ph}$ が得られている。

## (9) 効果

本発明によれば、大気圧近傍の圧力で、プラズマCVD法により、a-Si、TiN薄膜などの薄膜

-27-

を形成する事ができる。

大気圧近傍であるので、真空チャンバや、真空排気装置を必要としない。

広い面積の成膜を必要とする太陽電池のa-Si膜の作製やTiNのコーティングに於いて、設備に要するコストを大幅に低減することができる。

また、圧力が高いので、低圧プラズマCVDに比べて、成膜速度を速くすることができる。

なお、放電空間の体積Sというのは、電極の面積Aと、高抵抗体4と試料基板5の距離gとをかけたものである。つまり、

$$S = A g$$

である。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の薄膜形成法に用いられる装置の概略断面図の1例。

第2図は、特開昭63-50478号で開示された薄膜形成装置の断面図。

-28-

-28-

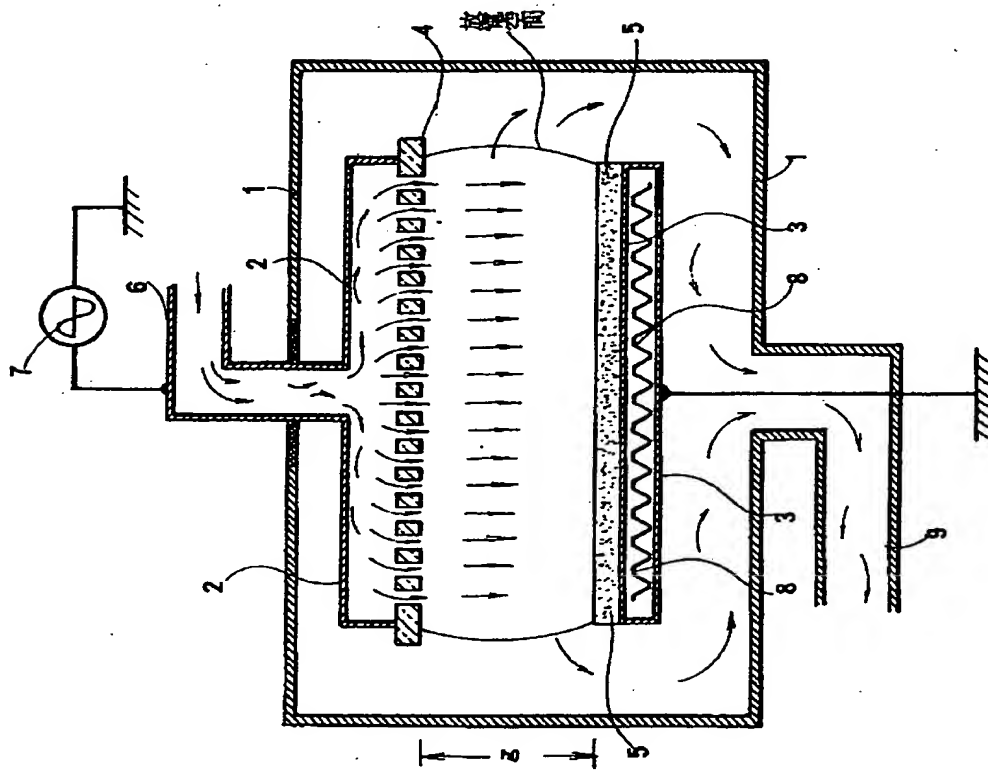
第3図は、本発明の方法において、試料基板側(接地側)の抵抗率の違いによる放電の違いを示す図。

1. . . . 成膜室
2. . . . 非接地電極
3. . . . 接地電極
4. . . . 多孔板高抵抗体
5. . . . 試料基板
6. . . . ガス導入口
7. . . . RF電源
8. . . . ヒータ
9. . . . ガス排出口

発明者 富川 唯司  
藤田 順彦  
特許出願人 住友電気工業株式会社  
出願代理人 弁理士 川瀬 茂樹

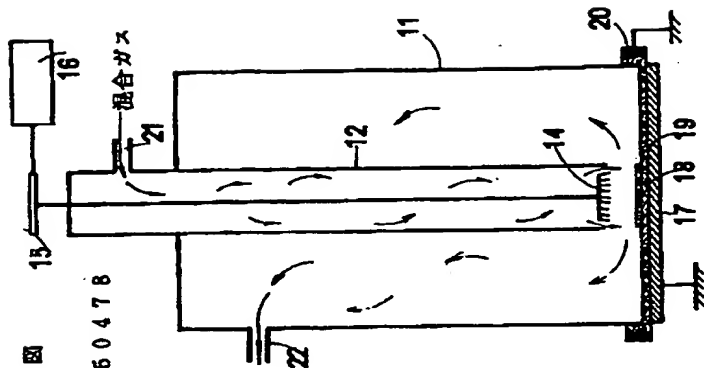


第 1 図



第 2 図

特開昭 68-50478



第 3 図

プラズマ状態の試料基板耐抵抗率依存性  
( $SiH_4/H_2 = 10^{-8}$   $Q/S = 10^1$ )

| 材 質                     | 石英ガラス       | ソーダガラス      | c-Si     |
|-------------------------|-------------|-------------|----------|
| 抵 抗 率 $\Omega\text{cm}$ | $> 10^{18}$ | $\sim 10^7$ | $< 10^4$ |
| 放 電 状 態<br>(プラズマ状態)     | RF          | RF          | RF       |
|                         | 石英          | ソーダ<br>ガラス  | c-Si     |